

高等学校“十三五”规划教材

物理化学实验

顾文秀 高海燕 主 编
鲍明伟 董玉明 副主编



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

物理化学实验

顾文秀 高海燕 主 编
鲍明伟 董玉明 副主编



化学工业出版社

·北京·

《物理化学实验》包含三章内容，第一章介绍了物理化学实验要求及数据处理、测量结果的表达、实验室安全常识、作图软件 Origin 和 Excel 的应用等；第二章为具体实验内容，涉及热化学、溶液热力学、化学平衡、相平衡、电化学、表面与胶体、化学动力学等专题，共 25 个经典实验，50 个设计性实验，每个专题后的设计性实验与专业特色相结合，理论联系实际，传达一种方法解决多种问题、同一问题不同解决方法的理念，以培养学生的创新思维；第三章介绍了 11 种常用的物理化学实验仪器。

《物理化学实验》可作为化学类、化工类、材料类、生物类、食品类、环境类、轻工类、农林类各专业本科生的教材，也可供化学工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验/顾文秀，高海燕主编. —北京：
化学工业出版社，2019.8

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-34626-1

I. ①物… II. ①顾…②高… III. ①物理化学-化
学实验-高等学校-教材 IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 105471 号

责任编辑：宋林青 秦丹红
责任校对：边 涛

文字编辑：刘志茹
装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：三河市双峰印刷装订有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 272 千字 2019 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：28.00 元

版权所有 违者必究

2019 年是我国新世纪化学实验课程教学改革启动 30 周年。在过去的 30 年间，我国高校的化学实验教学中心建设，实验教学体系、教学条件以及教学理念、教学内容、教材、教学资源和考核方式等方面都发生了广泛而意义深远的变革，形成了一系列标志性改革和建设成果，在我国高校实验教学改革和建设中发挥了引领和示范作用，值得欣喜和骄傲。在总结以往经验、开启改革新征程之际，江南大学化学与材料工程学院物理化学教研室编写的《物理化学实验》即将在化学工业出版社付梓出版。该教材展现的新理念新思路新做法有使人耳目一新之感。

化学实验教学在化学人才培养中发挥着基础性、关键性作用。但是在新世纪化学实验课程教学改革之前，我国的化学实验教学依附于理论课，主要发挥验证知识、加深理解和演习操作的作用，整体而言属于操作技能培训范畴，育人功能发挥并不到位。改革之后，随着综合化学实验特别是设计实验、创新实验的引入，实验教学开始从单纯的知识和技能导向型转变为能力和素质导向型，即要求化学实验教学在传授实验基础知识和基本原理，训练基本技能的同时，使学生掌握研究和解决化学问题的思路和方法，培养学生规范严谨的实验习惯、实事求是的科学态度、分工协作的团队精神、坚韧不拔的意志品质和勇于探索的创新精神，体现了实验教学目标的高阶性和综合性。在以往出版的实验教材中，虽然也有少数教材开始在基础实验中引入综合性、设计性实验，但往往引入的实验数量偏少、内容缺乏系统设计。而此次由江南大学编写的《物理化学实验》教材则较好地解决了这一问题。该教材首先以经典实验提供学习素材，使学生掌握实验的基本原理和基本操作，而后将近年来实验教学改革的最新成果以设计实验的方式引入教材，给学生提供设计方案、分析评价等提升综合素质和高阶能力的机会。这一设计为更新物理化学实验教学内容、提升实验育人功能提供了新思路。与此同时，该教材还建立了用多种方法测量同一物理化学参数或者将同一方法用于不同参数测量的设计，这对培养学生不相信孤证的科学素养和勇于将已有原理和方法拓展到全新领域的科学思维和探索精神具有重要意义。

可以说该教材的编写和出版是新一轮物理化学实验教学改革的有益尝试和重要成果，对我国未来的物理化学实验教学改革和建设具有重要的启发、示范和引领意义。希望广大读者在使用该教材的过程中，能够深入理解相关设计的意义，充分发挥其优势，达成全面提升学生的综合能力、科学思维能力和科研素养的目的，为培养一大批拔尖创新人才奠定坚实基础。



2019 年 7 月 6 日于山东大学

创新是一个民族的灵魂，是一个国家的核心竞争力，培养具有创新精神、创新思维和创新实践能力的高竞争力创新人才，是新时期、新形势下高等教育改革的焦点主题。因此基础课教学如何主动探索改革、适应时代要求，满足新世纪高素质、创新型人才培养的需要，是我们必须研究和探索的课题。物理化学是应用化学、化学工程与工艺、高分子材料与工程、食品科学与工程、食品质量与安全、动物科学、生物工程、生物技术、制药工程、环境工程和轻化工程专业的必修基础课程或专业基础课程，是众多高校化工、轻工特色专业的重要基础支撑学科。物理化学实验作为实践教学环节，在创新人才培养中起着重要作用。

为适应创新型人才培养的要求，本书在保证大多数高等院校通用的 25 个基础物理化学经典验证性实验的基础上，重点补充了具有各专业特色的设计性实验（50 个）。其中基础物理化学经典验证性实验配有精美的仿真实验，该套仿真实验曾获全国多媒体课件大赛一等奖，本书使用者可在江南大学化学与材料工程学院的网页上点击链接“江苏省高等学校化学化工实验教学示范中心”，然后点击“虚拟仿真实验平台”，进入“物化实验仿真”学习使用。本书的一个特色是设计性实验数量大、涉及面广，例如，一种方法解决多种问题，同一问题的不同解决方法，验证性实验的深度拓展，专业的衔接等，非常有利于学生实践创新能力和思维创新能力的培养。并且，本书所编写的设计性实验基本不需要现有实验室额外添置设备和仪器，均可在传统物理化学实验室设备的基础上、现有的学时内完成，这是大多数高校均能实现的，可实施性强，具有普适性。

本书是在江南大学化学与材料工程学院物理化学教研室全体教师共同努力下编写完成的。顾文秀、高海燕、鲍明伟等负责内容和结构的编排以及部分具体内容的编写；顾文秀、高海燕、鲍明伟、董玉明、张永民、张革新、齐丽云、裴晓梅、刘冰、樊晔等老师负责设计性实验的编写，赵泳、鲍明伟、周小兰等老师负责部分基础性实验的编写。此外，本书从前期的准备、编写到最终的出版，均得到了学院和学校的大力支持与帮助，编写过程中也参考了国内外多本优秀的物理化学实验教材及其他有关资料，在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中难免有不妥与疏漏之处，恳请广大读者批评指正，以便不断完善。

编者

2019 年 4 月

于无锡江南大学

第一章 物理化学实验基础知识

第一节 物理化学实验要求及数据处理	001
一、物理化学实验的要求	001
二、物理化学实验中的误差及偏差	002
三、物理化学实验数据的有效数字与运算法则	004
第二节 物理化学实验测量结果的表达	005
一、图解法	005
二、列表法	009
三、方程式法	009
第三节 物理化学实验室安全常识	010
一、安全用电常识	010
二、化学药品使用常识	010
三、意外事故处理方法	012
第四节 Origin 和 Excel 在物理化学实验中的应用举例	013
一、Origin 在“二元液系气液平衡相图的绘制”中的应用	013
二、Excel 在“液体饱和蒸气压的测定”实验数据处理中的应用	014

第二章 物理化学实验

热化学	018
基础实验	018
实验 1 燃烧焓的测定	018
实验 2 化学反应热的测定——恒压量热法	023
实验 3 恒温水浴的温度控制和性能测试	024
设计性实验	027
实验 4 煤的热值及硫含量的测定	027
实验 5 苯共振能的测定	028
实验 6 固体酒精的制备及燃烧热的测定	029
实验 7 食品热值的测定	029
溶液热力学	030
基础实验	030
实验 8 凝固点降低法测定摩尔质量	030

设计性实验	034
实验 9 非电解质稀溶液中溶剂活度系数的测定——凝固点降低法	034
实验 10 摩尔质量的测定——沸点升高法	034
实验 11 萘在硫酸铵水溶液中活度系数的测定——分光光度法	035
实验 12 醋酸在水中解离常数的测定——凝固点降低法	035
实验 13 苯甲酸在苯中缔合度的测定——凝固点降低法	036
实验 14 氯化钠注射液渗透压的测定——凝固点降低法	036
化学平衡	037
基础实验	037
实验 15 液相反应平衡常数的测定——分光光度法	037
实验 16 化学反应平衡常数的测定——电动势法	039
设计性实验	040
实验 17 醋酸在水中解离常数的测定——pH 法	040
实验 18 甲基红电离常数的测定——分光光度法	041
实验 19 氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定——分解压法	043
相平衡	044
基础实验	044
实验 20 二元液系气液平衡相图的绘制——折射率法	044
实验 21 二组分金属相图的绘制——热分析法	047
实验 22 液体饱和蒸汽压的测定	049
设计性实验	051
实验 23 乙醇-苯气液平衡相图的绘制	051
实验 24 甲醇和碳酸二甲酯的分离	052
实验 25 环己烷废液的回收	052
实验 26 溶剂对可嗅辨香原料最小浓度的影响	053
实验 27 二组分金属相图的应用	054
实验 28 溶液活度系数的测定——气液相图法	054
电化学	055
基础实验	055
实验 29 电池电动势的测定	055
实验 30 电解质溶液电导的测定	056
实验 31 阳极极化曲线的测定	058
实验 32 化学反应热力学函数的测定——电动势法	061
设计性实验	064
实验 33 电势-pH 曲线的测定及应用	064
实验 34 阳极极化曲线的影响因素考察	066
实验 35 电导滴定法测定啤酒中 Cl^- 的含量	067
实验 36 氢超电势的测定及影响因素考察	067

实验 37	难溶盐溶度积的测定——电导法	068
实验 38	难溶盐溶度积的测定——电动势法	069
实验 39	弱电解质电离常数的测定——电导法	070
实验 40	弱电解质电离常数的测定——电动势法	070
实验 41	电解质稀溶液中离子平均活度系数的测定——电动势法	071
实验 42	电解质稀溶液中离子平均活度系数的测定——电导法	072
表面与胶体		074
基础实验		074
实验 43	液体黏度的测定——奥氏黏度法	074
实验 44	黏度法测定高聚物的平均摩尔质量——乌氏黏度法	076
实验 45	液体表面张力的测定——拉环法	079
实验 46	液体表面张力的测定——滴重法	081
实验 47	胶体的制备及电泳速率的测定	082
实验 48	沉降分析——离心力场法	087
实验 49	沉降分析——重力场法	091
设计性实验		094
实验 50	黏度法测定蛋白质的 K 和 α 值	094
实验 51	表面吸附量的测定——最大泡压法	094
实验 52	固体比表面积的测定——酸碱滴定法	096
实验 53	固体比表面积的测定——分光光度法	097
实验 54	同系物水溶液的表面吸附量及分子截面积的测定	098
实验 55	临界胶束浓度的测定——电导法	098
实验 56	临界胶束浓度的测定——分光光度法	099
实验 57	临界胶束浓度的测定——表面张力法	099
实验 58	临界胶束浓度的测定——折射率法	099
实验 59	胶束形成热力学函数的测定	100
实验 60	洗涤剂最佳用量的测定	100
化学动力学		101
基础实验		101
实验 61	蔗糖水解反应速率常数的测定(准一级反应)——旋光度法	101
实验 62	乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定(二级反应)——电导法	103
实验 63	丙酮碘化反应速率常数的测定(复杂反应)——分光光度法	106
设计性实验		110
实验 64	H_2O_2 分解反应动力学考察(一级反应)——量气法	110
实验 65	甲酸氧化反应动力学考察(一级反应)——电动势法	111
实验 66	蔗糖水解反应速率常数的测定(准一级反应)——分光光度法	113
实验 67	蔗糖水解反应速率影响因素考察	113
实验 68	蔗糖酶催化反应速率常数的测定——酶催化	114
实验 69	药物稳定性测定(一级反应)——分光光度法	115

实验 70	乙酸甲酯水解反应速率常数的测定 (二级反应)——化学分析法	117
实验 71	丙酮碘化反应速率常数的测定 (复杂反应)——化学分析法	118
实验 72	丙酮碘化反应速率常数的测定 (复杂反应)——电动势法	119
结构化学		119
基础实验		119
实验 73	莫尔盐磁化率的测定	119
实验 74	偶极矩的测定	123
设计性实验		127
实验 75	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 的水解反应考察——磁化率法	127

第三章 常用实验仪器

仪器 1	测温仪器	129
仪器 2	黏度计	133
仪器 3	阿贝折射仪	135
仪器 4	数字式电动势综合测试仪	138
仪器 5	DJS-292 型双显恒电位仪	141
仪器 6	电导率仪	143
仪器 7	分光光度计	147
仪器 8	WZZ-2B 全自动旋光仪	149
仪器 9	FD-NST-I 型液体表面张力测定仪	152
仪器 10	电源	154
仪器 11	常用压缩气体钢瓶	156

附录 相关数据表

附表 1	原子量表	158
附表 2	国际单位制的基本单位	159
附表 3	国际单位制中具有专门名称的导出单位	160
附表 4	力的单位换算	160
附表 5	压力的单位换算	161
附表 6	能量的单位换算	161
附表 7	SI 词头	161
附表 8	基本常数	162
附表 9	不同温度下水与空气界面上的表面张力	162
附表 10	不同温度下水的饱和蒸气压	163
附表 11	不同温度下水的黏度	163
附表 12	不同温度下液体的密度	164
附表 13	水溶液中一些电极的标准电极电势 (25℃)	164

附表 14	水溶液中强电解质离子的平均活度因子 γ_{\pm} (25°C)	165
附表 15	几种常用有机试剂的折射率.....	166
附表 16	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (25°C)	166
附表 17	不同温度下 KCl 溶液的电导率 κ	167
附表 18	一些离子的极限摩尔电导率 (298K)	168

参考文献

第一章

物理化学实验基础知识



第一节 物理化学实验要求及数据处理

物理化学实验是化学实验学科中的一个重要分支，它综合了化学领域中各分支所需要的基本研究工具和方法。通过物理化学实验，可以使学生掌握物理化学实验中常见的物理量的测量原理和方法，熟悉物理化学实验常用仪器和设备的操作与使用方法，从而能够根据所学原理选择和使用仪器、设计实验方案，为后续课程的学习及今后的工作打下必要的实验基础。学生通过实验现象的记录、实验条件的选择、重要物理化学性能的测定、实验数据的处理及可靠程度的判断、实验结果的分析 and 归纳等研究方法，可增强解决实际问题的能力。现简单介绍物理化学实验的基本要求，针对如何正确表达实验结果，扼要介绍实验中误差的表示方法及数据处理。

一、物理化学实验的要求

每个实验的实施都包括实验预习、实验操作、实验现象及数据记录和撰写实验报告四个步骤，它们之间是相互关联的，任何一步做不好，都会严重影响实验教学的质量。

1. 实验预习

实验的预习需要完成：阅读实验教材的有关内容，查阅相关资料，了解实验的目的、要求、原理和仪器、设备的正确使用方法，结合实验教材和有关参考资料写出预习报告。预习报告的内容包括：实验目的、实验原理、操作步骤、注意事项及原始数据记录表。撰写预习报告要注意简明扼要，重点是实验目的、操作步骤和注意事项。实验前，教师要检查每个学生的预习报告，针对疑难问题，可进行必要的提问，并耐心讲解。未预习和未达到预习要求的学生，必须完成预习，而后经教师同意，方可进行实验。

2. 实验操作

学生要严格遵守实验室的规章制度，注意安全，爱护仪器设备，节约实验用品，保持实验室的清洁和安静，听从教师的指导。不准无故迟到、早退、旷课，病假要持医院证明并申请补做，否则该实验记零分。

学生进入实验室后，应首先检查实验所需仪器和试剂是否齐全，做好实验前的准备工作。仪器设备安装完毕或连接好线路后，须经教师检查合格才能接通电源开始实验。实验操作时，要严格控制实验条件，仔细观察实验现象，详细记录原始数据，积极思考，善于发现

问题和解决实验中出现的各种问题。未经教师允许，不得擅自改变操作方法。实验中仪器出现故障要及时报告，在教师指导下进行处理。仪器损坏要立即报告，进行登记，并按有关规定处理。实验数据必须达到要求，经教师检查合格后才能结束实验，整理并复原实验装置。实验要严肃认真，一丝不苟，不串位，不喧哗，严禁穿拖鞋背心和带食物进入实验室。实验完毕后，要将用过的玻璃仪器清洗干净，仪器和药品要整理好、放回原位，实验台和地面清理干净。经教师检查后，方可离开实验室。

3. 数据记录

数据记录是研究问题和写好实验报告的原始资料，也是以后可备查阅的永久依据。因此，养成良好的数据记录习惯和掌握正确的记录方法是培养研究工作能力的重要环节。

记录数据一定要做到准确、完整、条理分明，不能主观拣选或随意涂改数据。在不得已需要修改的情况下，可在认为不正确的数据上画一道线，作为记号，在重复测量和验证之后在原数据旁直接写上正确的数据，在任何时候都不得随意撕去记录页。所记录测量值的数字不仅表示数值的大小，而且要正确地反映测量的精确度。实验中所测得的各个数据，由于测量的精确度不完全相同，因而其有效数字的位数可能也不相同，在计算时应弃去多余的数字进行修约。过去人们常采用“四舍五入”的数字修约规则，现在应根据我国国家标准进行修约。

4. 实验报告

实验报告是总结和评价实验工作的重要依据。它是把实验中获得的感性认识上升为理性认识的重要过程。在书写报告时要认真思考，深入钻研，准确计算，字迹清晰，条理分明。每位同学应独立进行数据处理，独立完成实验报告。实验报告要真实反映实验的过程和结果，不得伪造和拼凑数据。实验报告的封面上要写明实验题目、完成日期、实验者和同组者的姓名、班级、室温、大气压、指导老师的姓名。实验报告的主要内容应包括：

- (1) 实验的目的与要求。
- (2) 实验的原理与测量方法。
- (3) 实验装置及所需药品与仪器。
- (4) 实验步骤。

(5) 数据的记录与处理。按预先设计的表格填入数据，作图必须用规定的坐标图纸。数据处理和作图均应严格按“误差和数据处理”中有关规则进行。

(6) 实验结果讨论。一般应包括实验结果的误差分析，对照文献值对其结果进行评价，提出做好本实验的改进意见与建议。

一个完整的实验报告格式主要取决于实验研究的课题、指导教师所规定的标准和学生的创造能力，上述各项内容仅作为写好报告的参考。

二、物理化学实验中的误差及偏差

1. 误差的基本概念

在实验中直接测量一个物理量时，由于测量技术和人们观察能力的局限，测量值与客观真实值不可能完全一致，其差值即为误差。只有知道实验结果的误差，才能了解结果的真实性、可靠性，决定这个结果对科学研究和生产是否有价值，进而研究如何改进实验方法、技术以及考虑仪器的正确选用和搭配等问题。若在实验前能清楚地了解测量允许的误差大小，则可以正确地选择适当精度的仪器、实验方法和实验条件，不致过分提高或降低实验的要求，造成不必要的浪费和损失。根据引起误差的原因及特点，可将误差分为以下几类：

(1) 系统误差。系统误差是指由于一定原因引起的具有“单向性”的误差，它对测量结果的影响有一定的规律，使测量结果系统偏高或偏低，重复测定会重复出现，它的大小在理论上可以加以确定。引起系统误差的原因主要有：

① 仪器的误差。该误差是由于仪器本身不够准确或未经校准所引起的。如温度计、移液管、压力计、电表的刻度不准而又未经校正，仪器零点飘移等。

② 试剂的误差。该误差是由于化学试剂不纯和蒸馏水中含有微量杂质所引起的。试样中含微量杂质或干扰测定的物质，试剂浓度不准确等都会引起误差。

③ 方法的误差。该误差是由于实验方法本身有缺陷或不够完善而造成的。如采用了近似测量方法或者由于计算过程中公式不够严谨，公式中的系数采用近似值而引入的误差。

④ 个人的误差。该误差是由于观察者个人的习惯而引起的。如对某种颜色的辨别特别敏锐或迟钝；记录某一信号的时间总是滞后；读数时眼睛的位置习惯性偏高或偏低等。

采取校正仪器、改进实验方法、提高试剂纯度、制订标准操作规程等措施，系统误差可消除或减小。另外，也可以采用由不同的实验者用不同的仪器或方法测量同一物理量，根据结果是否一致，来判定是否存在或是否已经消除系统误差。

(2) 偶然误差（用 δ 表示）。偶然误差是指由于一种难以控制的自然原因所造成的误差。它是可变的，有时大，有时小，有时正，有时负，是方向不定的非确定性误差。偶然误差虽可通过改进仪器和测量技术、提高操作的熟练程度来减小，但它是不可避免的。偶然误差的出现受正态分布规律的支配，可用“多次测定，取平均值”的方法来减小。

(3) 过失误差。过失误差是指由于实验者的粗心，不正确的操作或测量条件的突变所引起的误差。过失误差是不允许发生的，只要认真仔细地从事实验，是完全可以避免的。

所以，系统误差和过失误差总是可以设法避免的，而偶然误差是不可避免的，因此最好的实验结果应该只可能含有偶然误差。

2. 误差和偏差的表示方法

(1) 用误差来表示测量值的准确度，有绝对误差与相对误差之分：

绝对误差 = 测量值 - 真实值

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测量值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\%$$

(2) 用偏差来衡量测量值的精密度，常用的有：

绝对偏差 (d) = 测量值 - 测量值的算术平均值

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{测量值的算术平均值}} \times 100\%$$

$$\text{平均偏差}(\bar{d}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

$$\text{标准偏差}(\sigma) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i^2}$$

误差和偏差在概念上是有区别的，前者以真实值为标准，后者以平均值为标准，但由于“真实值”无法知道，一般用平均值代替真实值，因此在实际工作中，不严格区分误差与偏差。

3. 可疑值及其舍弃

由概率理论可知，大于 3σ 的误差出现的概率只有 0.3%，如可疑值的误差 $> 3\sigma$ ，则可以认为是过失误差而舍去，但一般测量次数少时，概率理论并不适用。

三、物理化学实验数据的有效数字与运算法则

在实验工作中,对任一物理量的测定,其准确度都是有限的,只能以某一近似值表示。因此测量数据的准确度就不能超越测量所容许的范围。如果任意将近似值保留过多的位数,反而会歪曲测定结果的真实性和准确性。实际上有效数字的位数就指明了测量准确度的幅度。现将有关有效数字和运算法则简述如下。

1. 测量数据的记录

记录测量数据时,一般只保留一位可疑数字。有效数字是指实际能够测量到的数字。能够测量到的是包括最后一位估计的不确定的数字。例如,一支滴定管的读数为42.49,其意义是十位数字为4,个位数字为2,十分位数字为4,百分位数字为9。从滴定管上的刻度来看,要读到千分位是不可能的,因为刻度只刻到十分之一,百分之一已为估计值。故在末位上,上下可能有正负一个单位的出入。因此,最末一位数可认为是不准确的或可疑的,而其前边各数字所代表的数值,则均为准确测量的。通常测量时,一般均可估计到最小刻度的十分位,故在记录一数值时,只应保留一位不准确数字,其余各数值均为准确数字。此时所记录的数字均为有效数字。

在确定有效数字时,要注意“0”这个数字。紧接小数点后的“0”仅用来确定小数点的位置,并不作为有效数字。例如,0.00045g中小数点后的三个“0”都不是有效数字;而0.450g中的小数点后“0”则是有效数字。再如850mm中的“0”就很难说是不是有效数字,这种情况下,通常将数据写成指数形式,如写成 8.5×10^2 mm,则表示有效数字为两位;写成 8.50×10^2 mm,则有效数字为三位;其余依此类推。

2. 运算过程中的尾数处理

在运算中采用尾数“小于五则舍,大于五则入,等于五则把尾数凑成偶数”的法则。例如,对29.0249取四位有效数字时,结果为29.02;取五位有效数字时,结果为29.025;但将29.015与29.025均取四位有效数字时,则都为29.02。

3. 加减运算

对实验数据进行加减运算时,计算结果的有效数字末位的位置应与各项中绝对误差最大的那项相同。例如,23.75、0.0084、2.642三个数据相加,若各数末位都有 ± 1 个单位的误差,则23.75的绝对误差 ± 0.01 为最大的,也就是小数点后位数最少的是23.75,所以计算结果的有效数字的末位应在小数点后第二位。

4. 第一位有效数字 ≥ 8 的情况

若第一位有效数字 ≥ 8 ,则有效数字位数可多计一位。例如,9.12的有效数字实际上只有三位,但在计算有效数字时,可作四位计算。

5. 乘除运算

对实验数据进行乘除运算时,所得的积或商的有效数字,应以各值中有效数字最少者为标准。例如, $7.752 \times 0.0191 \div 91 = 1.63 \times 10^{-3}$ 。其中91的有效数字位数最少,但由于首位是9,故把它看成三位有效数字,其余各数都保留到三位,故上式计算结果为 1.63×10^{-3} ,保留三位有效数字。又如, $1.3 \times 0.524 = 0.68$ 。

在比较复杂的计算中,要按先加减后乘除的方法。计算中间各步可保留各数值位数较以上规则多一位,以免由于多次四舍五入引起误差的积累,对计算结果产生较大的影响,但最后结果仍只保留其应有的位数。例如:

$$\left[\frac{0.663 \times (78.24 + 5.5)}{881 - 851} \right]^2 = \left(\frac{0.663 \times 83.7}{30} \right)^2 = 3.4$$

6. 常数的处理

在所有计算式中，常数 π 、 e 及一些取自手册的常数，按需要取有效数字的位数。例如，当计算式中有效数字最低者为两位时，则上述常数可取两位或三位。

7. 对数计算

在对数计算中，所取对数位数（对数首数除外）应与真数的有效数字位数相同。

(1) 真数有几位有效数字，则其对数的尾数也应有几位有效数字。例如，

$$\lg 317.2 = 2.5014$$

$$\lg(7.1 \times 10^{28}) = 28.85$$

(2) 对数的尾数有几位有效数字，则其反对数也应有几位有效数字。例如，

$$1.3010 = \lg 20.00$$

$$0.652 = \lg 4.49$$

8. 最后结果的整理

在整理最后的结果时，要按测量的误差进行化整，表示误差的有效数字一般只取一位，至多也不超过两位，例如， 1.45 ± 0.01 。而当误差第一位有效数字为 8 或 9 时，只需多保留一位。

任何一物理量的数据，其有效数字的最后一位，在位数上应与误差的最后一位相对应。例如，测量结果为 1223.78 ± 0.054 ，化整记为 (1223.78 ± 0.05) 。又如，测量结果为 14356 ± 86 ，化整记为 $(1.436 \pm 0.009) \times 10^4$ 。

9. 平均值的计算

计算平均值时，若为四个数或超过四个数相平均，则平均值的有效数字位数可增加一位。

10. 计算工具

关于计算工具问题，现在多采用函数计算器和计算机。

第二节 物理化学实验测量结果的表达

物理化学实验数据经初步处理后，为了表达实验结果所得出的规律，通常采用列表法、图解法、方程式法。由于在基础物理化学实验数据处理中大多运用图形表示法，因此以下重点讨论图解法，对列表法和方程式法只做简单介绍。

一、图解法

图解法又称作图法，用它表达物理化学实验数据，能清楚地显示出所研究的变量的变化规律，如极大值、极小值、转折点、周期性、数量的变化速率等重要性质。根据所作的图形，还可以作切线、求面积，将数据进一步处理。

1. 图解法的一般步骤及原则

下面举例说明实验结果的图解法处理的一般步骤及原则。

(1) 坐标纸的选择与坐标的确定。坐标纸以直角坐标纸最为常用，有时根据需要也可选用半对数坐标纸或对数坐标纸，在表示三组分体系相图时，常用三角坐标纸。

在用直角坐标纸作图时，习惯上以自变量为横轴，因变量为纵轴；横轴与纵轴取值

应视具体情况而定，一般不一定从 0 开始。例如，测定不同浓度溶液的蒸气压得到如下数据：

溶液中 B 物质的摩尔分数 (x_B)	0.02	0.20	0.30	0.58	0.78	1.00
溶液的蒸气压 p/mmHg	128.7	137.4	144.7	154.8	162.0	172.5

由于溶液的蒸气压 p 是随摩尔分数 x_B 而变，所以在作图时可取 x_B 为横坐标， p 为纵坐标。

(2) 坐标范围的确定。坐标的范围要包括全部测量数据。

上例中 x_B 的变化范围： $1.00 - 0.02 = 0.98$ ； p 的变化范围： $172.5 - 128.7 = 43.8\text{mmHg}$ 。

(3) 比例尺的选择。坐标轴比例尺的选择极为重要。由于比例尺的改变，曲线形状也将随之改变。若选择不当，可能导致曲线对应于极大值、极小值或转折点的特殊部分看不清楚。比例尺的选择一般应遵循如下原则：

① 要能表示全部有效数字，以便使图解法求出自变量的准确度与测量的准确度相适应，为此将测量误差较小的量取较大的比例尺。

由实验数据画出曲线后，则结果的误差是由两个因素所引起的，即实验数据本身的测量误差及作图时产生的误差。为使作图不致影响实验数据的准确度，一般将作图的误差尽量减小到实验数据误差的 $1/3$ 以下，这就使作图带来的误差可以忽略不计了。

② 图纸每一小格所对应的数值既要便于迅速简便地读数，又要便于计算，如 1, 2, 5 或者 1, 2, 5 的 10^n (n 为正整数或负整数) 倍，尽量避免用 3, 6, 7, 9 这样的数值及它们的 10^n 倍。

③ 若画出的图形是直线，则比例尺的选择应使其斜率接近于 1，直线的倾斜角接近 45° 。

作图时对横坐标确定比例尺的方法可选用下列三种方法中的任意一种，其结果都相同。纵坐标比例尺的确定可参照执行。

第一种方法：图纸每小格 (0.2 个格) 的误差，若作图带来的误差要小于 x_B 的误差 $1/3$ ，才能不影响实验的准确度。因此， x_B 的比例尺一般可用每小格代表 x_B 的量 (以 γ_{x_B} 表示)。 γ_{x_B} 和 x_B 的误差 Δx_B 的关系是：

$$\gamma_{x_B} \times \text{作图误差} \leq \text{实验误差} \times \frac{1}{3}$$

$$\gamma_{x_B} \times 0.2 \leq \frac{\Delta x_B}{3}$$

上述实验数据中没有给出 γ_{x_B} 的误差，但从数据的有效数字来看，一般认为有效数字末位有一个单位的误差，即 $\Delta x_B = 0.01$ 。将此值代入上式，得：

$$\gamma_{x_B} \times 0.2 \leq \frac{0.01}{3}$$

$$\gamma_{x_B} \leq \frac{0.01}{0.2 \times 3} = \frac{0.01}{0.6} = 0.017/\text{格}$$

每小格为 0.017 属于不完整数值，不可作为比例尺，只能改为 0.02 或 0.01，设 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$ ，则作图误差为 $0.02 \times 0.2 = 0.004$ 是 Δx_B 的 $1/2.5$ 。当用 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 时，则作图误差为 $0.01 \times 0.2 = 0.002$ ，此时是 Δx_B 的 $1/5$ ，符合规定的误差要求。

第二种方法：利用逐步推算的方法，以使图纸所引起的误差可忽略不计。

设取 $\gamma_{x_B} = 0.1/\text{格}$ ，则图纸引起的误差为 $0.1 \times 0.2 = 0.02$ 。

取 $\gamma_{x_B} = 0.05/\text{格}$ ，则图纸引起的误差为 $0.05 \times 0.2 = 0.01$ ，大于 Δx_B 的 $1/3$ 。

取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ ，则图纸引起的误差为 $0.01 \times 0.2 = 0.002$ ，小于 Δx_B 的 $1/3$ 。

因此取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 为宜。

第三种方法：把每小格当做 x_B 的有效数字中末位的一个单位或两个单位，在没有给出测定值的误差时，此法最为方便。

上例中 x_B 的有效数字中末位是在小数点后第二位，所以可取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 或 $0.02/\text{格}$ 。如取 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$ ，图纸带来的误差 $0.02 \times 0.2 = 0.004$ 为 Δx_B 的 $1/2.5$ ，一般可采用。但若取 $\gamma_{x_B} = 0.02/\text{格}$ ，作图时只需要 50 格，因此还是取 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ 为宜，一方面可忽略作图的误差；另一方面使绘成的图形不致太小。

(4) 画坐标轴。选定比例尺后，画出坐标轴，在轴旁注明该轴所代表变量的名称及单位。在纵轴的左侧及横轴下面，每隔一定距离写下该点对应的数值（标度），以便作图及读数，但不应将实验值写于坐标轴旁，读数时，横轴由左至右，纵轴自下而上。

上面已确定 x_B 的比例尺为 $0.01/\text{格}$ ，即横坐标每小格为 0.01 ， x_B 的变化范围从 $0.02 \sim 1.00$ ，所以横坐标取 100 个小格，起点为 0。

纵坐标按上述比例尺选择的第三种原则规定，也应取约 100 个小格， p 的变化范围为 43.80mmHg ，所以 $\gamma_p = 43.8/100 = 0.44$ ，可取 0.5mmHg ，这样纵坐标长度约为 90 个小格，起点可定为 125mmHg 。

已知 $\gamma_{x_B} = 0.01/\text{格}$ ， $\gamma_p = 0.5\text{mmHg}/\text{格}$ ，坐标起点为 $(0, 125)$ ，即可在坐标纸上画出标度，没有必要每 10 个小格就记下标度。横坐标在起点，20 个小格，40 个小格，60 个小格，80 个小格，100 个小格处标上 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00；纵坐标在起点，50 个小格和 100 个小格处分别标上 125, 150, 175 即可。

(5) 描点。将相当于测量值的各点绘于图上，各点可用 +、○、×、□ 或其他符号（在有些情况下，其面积之大小应近似地显示测量的准确度。如测量的准确度很高，圆圈应记得小些；反之，就大些）表示。在一张图纸上，如有多组不同的测量值时，各组测量值的代表点应以不同符号表示，以示区别，并需在图上注明。

(6) 连曲线。把点描好后，用曲线板或曲线尺作出尽可能接近于各实验点的曲线。曲线应平滑均匀，细而清晰，曲线不必通过所有点，但各点应尽量均匀分布在曲线两侧，且数量应近似相等。各点与曲线间的距离表示了测量的误差，曲线与点间的距离应尽可能小，并且曲线两侧各点与曲线间距离之和亦应近似相等。

如果理论上已阐明自变量和因变量为线性关系或从描点后各点的走向来看是一条直线，就应画为直线，否则就应按曲线来反映这些点的规律。

在画出直线时，一般先取各点的重心，此重心位置是两个变量的平均值。上例中此溶液具有理想溶液的性质，故 x_B 与 p 应为线性关系。在 $p-x_B$ 图中： $\bar{x}_B = 0.48$ ； $p = 150.0$ 。

坐标 $(0.48, 150.0)$ 即为图中各点的重心，过此重心，选好一直线，使各点在此直线两侧较均匀分布（若非线性关系，则不必求重心）。

(7) 正确选用绘图仪器。绘图所用的铅笔应该削尖，才能使线条分明清晰，画线时应该用直尺或曲线尺辅助，不要仅凭手工来描绘。使用的直尺或曲线板应透明，才能全面地观察